[19]中华人民共和国专利局

[51]Int.Cl6

C08F 22 / 02 A61L 15 / 24



# [12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 98115084.5

[43]公开日 1998年12月9日

[11] 公开号 CN 1201041A

[22]申请日 98.4.14

[30]优先权

[32]97.4.14 [33]JP[31]96067 / 97 [32]97.6.13 [33]JP[31]156267 / 97

[71]申请人 株式会社日本触媒

地址 日本大阪府

[72]发明人 原田信幸 石崎邦彦

藤丸洋圭 北山敏匡

|74||专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司 代理人 钟守期

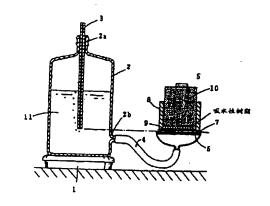
权利要求书 1 页 说明书 39 页 附图页数 1 页

1541发明名称 耐压性吸水性树脂和使用它们的纸尿布以及吸水性树脂及其制备方法

#### [57]摘要

本发明提供对水性溶液亲和性显著优越的,在 无加压下和加压下吸水速度和吸水倍率与过去相比 极大提高的吸水性树脂及其制备方法,及使用所述 树脂的纸尿布。

所述耐压性吸水性树脂,在 50g/cm²的负荷重量下的人造尿的加压下吸水倍率为 30g/g以上,而且对于在 100g/cm²的负荷重量下的高加压下吸水倍率与上述加压下吸水倍率的比值所规定的耐压吸水比为 0.6以上。该耐压性吸水性树脂的制备方法的特征在于,在含有 12mmol/g以上的-COOR(共中R 为氢原子、金属原子或铵),而且-COOH/-COOR废尔比为 0.5以下的吸水性交联聚合物中加入具有数个能与-COOR反应的官能基的化合物,然后进行加热。



BEST AVAILABLE COPY

将聚合反应中或者聚合反应结束后所得到的含水凝胶状聚合物,按照所规定的方法破碎成约 0.1mm 约 50mm 的碎片,进行干燥后得到本发明合适的吸水性交联聚合物。干燥温度没有特别规定,例如在 100-250 ℃范围内,更优选在 120-200 ℃范围,干燥时间可适当确定,没有特别限定,可以是 10 秒至 5小时,1分至 2小时更合适。

作为干燥方法,可以采用加热干燥、热风干燥、减压干燥、红外线干燥、微波干燥、鼓式干燥器干燥、与疏水性有机溶剂共沸脱水、使用高温水蒸汽的高湿干燥等各种方法,但没有特别限定。

与本发明有关的优选的吸水性交联聚合物是多孔状的,具有平均孔径为 0-500 μ m 范围,更优选 20-400 μ m 范围内的孔。平均孔径可用电子显微镜 观察已干燥的吸水性交联聚合物的断面图像求出。这样的多孔聚合物可用上述 (A)和(B)等发泡聚合方法聚合得到。

## (i) 吸水性交联聚合物的形状和 BET 比表面积。

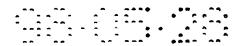
在本发明中可能使用的吸水性交联聚合物可以是纤维状、球状、颗粒状、鳞片状、多孔状、破碎状等任意形状,但是如果考虑吸水特性的话,优选形状是具有  $10-1000~\mu$  m 的平均粒径的球状粒子或者是多孔状粒子。更优选是具有平均粒径为  $100-600~\mu$  m 粒径的颗粒状物。

粒子的 BET 比表面积为 0.035m²/g 以上,优选 0.040m²/g 以上,更优选 0.05m²/g 以上,进一步优选 0.08 m²/g 以上,特别优选 0.10 m²/g 以上。在本发 明中为了增大表面积可以使粒径变细或使用发泡聚合。为了得到粒径 150 μ m 以下的微粉,优选进行发泡聚合。另外,粒径 150 μ m 以下的微粉量优选 20 重量%以下,更优选 10 重量%以下,进一步优选 5 重量%以下。还有本发明中的 BET 比表面积的测定是按照后面所述实施例中的测定项目和测定方法中进 行的。

#### (3)吸水性树脂

25

本发明发现了适于纸尿布的吸水性树脂。该吸水性树脂对于 100g/m²负荷重量下的人造尿高加压下吸水倍率高,并且具有负荷重量加压下吸水倍率下降小的高耐压吸水比。从获得这样的吸水性树脂观点出发,作为具有数个能与COOR 反应的官能基的化合物,必须使用共价结合交联剂。而且,由于共价结合交联剂使吸水性聚合物在无负荷重量下的吸水倍率降低到交联前的 0.9-0.3



唑啉化合物; r-环氧丙基三甲氧基硅烷、r-氨丙基三甲氧基硅烷等的有机硅烷偶合剂; 1,3-二 º恶茂烷-2-酮、4-甲基-1,3-二 º恶茂烷-2-酮、4,5-二甲基-1,3-二 º恶茂烷-2-酮、4,4-二甲基-1,3-二 º恶茂烷-2-酮、4-乙基-1,3-二 º恶茂烷-2-酮、4- 羟甲基-1,3-二 º恶茂烷-2-酮、1,3-二 º恶烷-2-酮、4-甲基-1,3-二 º恶茂烷-2-酮、5 4,6-二甲基-1,3-二 º恶茂烷-2-酮、1,3-二 º恶茂烷-2-酮的亚烷基碳酸酯化合物;氯化铝、硫酸铝等多元金属盐,但没有特别限制。

上述所例举的有数个能与-COOR 基反应的官能团的化合物当中,多元醇化合物、环氧化合物、多元胺化合物、多元胺化合物与卤化环氧化合物的缩合物、以及亚烷基碳酸酯化合物是比较优选的。由此能够得到在 100g/cm² 负荷重量下的人造尿高加压下吸水倍率提高和由于负荷加压下吸水倍率降低少,显示高耐压吸水比,而且表面积在 0.03g/m² 以上,以及高加压下吸水倍率高的耐压性吸水性树脂,所以该吸水性树脂可以适合用作纸尿布。在本发明中,作为表面交联剂,能与吸水性树脂中的-COOR 基共价结合的共价结合交联剂是优选的,其中特别适合使用选自多元醇化合物、环氧化合物、多元胺化合物、亚烷基碳酸酯化合物中的至少一种物质。

这些具有数个能与-COOR 基反应官能团的化合物可以单独使用,也可以二种以上混合使用。在混合使用二种以上的具有数个能与-COOR 基反应官能基的化合物的情况下,如美国专利号 US 5422405 等中所举例的其溶解度参数(SP值)可以不同。例如,第一种表面交联剂和第二种表面交联剂的组合,

20 组成具有数个能与-COOR 反应的官能团的化合物,就可以得到吸水特性更优越的吸水性树脂。所述溶解度参数一般是用来表示化合物特性要素的值。

在本发明中,对于上述溶解度参数,适合使用在"聚合物手册"第 3 版 (WILEY INTERSCIENCE 社发行),第 527-539 页上记载的溶剂溶解度参数  $\delta$  (cal/cm³)  $^{1/2}$  的值。另外,对于在上述页中没有记载的溶剂溶解度参数,

25 规定适用将该书 525 页上记载的 Hoy 凝聚能量常数代人 524 页记载的 Small 式中所求导的值。

首先作为第一种表面交联剂,优选能与聚合物所具有的官能基反应,溶解度参数为 12.5 ( cal/cm³ ) <sup>1/2</sup> 以上的化合物,更优选溶解度参数为 13.0 ( cal/cm³ ) <sup>1/2</sup> 以上的化合物。具体例子可以举出乙二醇、丙二醇、丙三醇、

30 季戊四醇、山梨糖醇、乙烯基碳酸酯( 1,3-二 0恶茂烷-2-酮)、丙烯基碳酸酯



(4-甲基-1,3-二 恶茂烷-2-酮)等,但并不限于这些化合物。第一种表面交联 剂可以使用上述中的一种,也可以适当混合使用二种以上的化合物。

作为第二种表面交联剂,优选能与聚合物所具有的官能基反应,溶解度参数为 12.5 (cal/cm³) <sup>1/2</sup> 以下的化合物,更优选溶解度参数为 9.5 (cal/cm³) <sup>1/2</sup> 12.0 (cal/cm³) <sup>1/2</sup> 范围内的化合物。具体例子可以举出二甘醇、三甘醇、四甘醇、1,3-丁二醇、1,4-丁二醇、1,5-戊二醇、1,6-己二醇、2,5-己二醇、三羟甲基丙烷、乙二醇二缩水甘油醚,聚乙二醇二缩水甘油醚、丙三醇聚缩水甘油醚,聚丙三醇聚缩水甘油醚、丙二醇二缩水甘油醚、聚丙二醇二缩水甘油醚等,但不限于这些化合物。第二种表面交联剂可以使用上述化合物中的一种,也可以适当混合使用二种以上的化合物。

对于吸水性交联聚合物,具有数个能与-COOR 反应的官能基的化合物的用量为相对于 100 重量份吸水性交联聚合物,优选为 0.001-10 重量份范围。较优选为 0.01-5 重量份范围。即使混合使用第一种表面交联剂和第二种表面交联剂的场合,总用量可以根据所用交联剂种类及其组合等进行适当选择,相对于100 重量份最终所得吸水性树脂固体成份,使用总量优选为 0.001 重量份-10 重量份范围,更优选为 0.01 重量份-5 重量份范围内。

如果具有数个与-COOR 基反应的官能团的化合物使用量在上述范围内的话,就可以使所得吸水性树脂表面层附近的交联密度比其内部的交联度高,由此可得到不随负荷重量的大小变化,具有优越的在加压下吸收特性的吸水性树脂。如果上述交联剂的使用量在 0.001 重量份以下的话,几乎不能提高所得吸水性树脂表面层附近的交联密度,也不能使该树脂在加压下的吸收水性得到充分改进。另外如果上述交联剂的使用量超过 10 重量份的话,所添加的交联剂不能有效地被利用就不经济了。而且,在吸水性树脂中形成最合适的交联结构方面,将交联密度控制到适当值成为困难。以及表面交联剂的量过剩时,将交联密度控制到适当值困难,而且有吸水倍率过度降低的可能性,所以不是希望的。更进一步,存在着吸水性树脂中-COOR 量大大降低的危险。

因此,对于尿和汗、月经血等体液(水性液体)可以进一步提高吸水特性的平衡性。

(b)表面交联剂的添加方法

15

30

在可以提高-COOR 量的本发明中含有 1200mmol/g 以上的-COOR 、-

的装置是更优选的。作为上述混合装置,例如,圆筒型混合机,双层圆锥型混合机、高速搅拌型混合机、 V 字型混合机、带式混合机、螺杆型混合机、流动型炉旋转台型混合机、气流型混合机、双柱型捏和机、内部混合机、粉碎型捏合机、回转式混合机、螺杆型挤出机等是适合的。

#### (C)加热方法

5

15

20

25

30

为了提高本发明中吸水性交联聚合物的表面层附近的交联密度,在吸水性交联聚合物内添加具有数个能与-COOR 反应的官能团的化合物以后,进行加热。加热温度只要根据所期望的交联密度进行适宜选择就行,加热温度优选在40-250 ℃范围内,更优选在80-220 ℃范围内。反应时间只要在1-120分钟,优 选在3-60分钟适宜选择就行。

在本发明中,因为使用的作为基础聚合物是含 12mmol/g 以上的-COOR,-COOH/-COOR摩尔比为0.5以下的吸水性交联聚合物,所以与过去的70摩尔%中和的聚丙烯钠交联物(-COOR: 11.4mmol/g)比较,显著缩短了反应时间或降低了反应温度。

#### (d) BET 比表面积和粒径

本发明吸水性树脂的 BET 比表面积为 0.03m²/g 以上,较优选为 0.035m²/g 以上,更优选为 0.4m²/g 以上的大的比表面积。还有,本发明的吸水性树脂,同时相对于 100g/cm² 负荷重量下的人造尿的高加压下吸水倍率为 25g/g 以上,较优选为 28g/g 以上,最优选为 30g/g 以上。由此可见如此新型的吸水性树脂对纸尿布极有效。

本发明中的吸水性树脂的粒径 150 μ m 以下的微粉末量,被优选降低到到 20 重量%以下,更优选 10 重量%以下,特别优选 5 重量%以下。本发明中的微粉末量是根据在后述实施例的测定项目和测定方法中记载的方法进行测定的。这种表面积大而且微粉少的吸水性树脂可由前述发泡聚合方法获得。

与过去相比,为了提高吸水速度,将吸水性树脂粒径变细的方法是已知的,但是如果 150 μ m 以下的微粉含量超过 20 重量%,更进一步超过 30 重量%的话,由于膨润凝胶孔眼堵塞,不仅引起尿布的泄漏,而且也难以形成均匀表面交联,所以加压下吸水倍率降低。作为不将吸水性树脂的粒径变细并提高表面积的方法,也提出使用发泡的吸水性树脂,但是在交联处理多孔性聚合物表面层附近的时候,如果重视加压下的吸水倍率的话,有形成高表面交联密度的



终止聚合。用剪刀裁剪由此得到的含大量气泡的海绵状含水凝胶聚合物成约5mm 尺寸的骰子状,然后在 160 ℃热风干燥机内进行干燥 120 分钟。用台式粉碎机粉碎干燥物,通过孔径为 850 μ m 的 JIS 标准筛,得到平均粒径为350 μ m,含 12.9mmol/g-COOR、-COOH/-COOR 摩尔比为 0.25 的吸水性交 联聚合物 (8),吸水倍率吸水速度、水可溶性成分量、视密度、比表面积分别为 59.4 (g/g)、16 秒、24.0 重量%、0.198 (g/ml)、0.0509 (m²/g)。(实施例 1)

对 100 份吸水性交联聚合物(1)加人由 0.03 份二缩水甘油二乙二醇醚、1 份丙二醇、3 份纯水,2 份异丙醇形成的含具有数个能与-COOR 反应的官能基的化合物的水溶液,在 150 ℃加热 10 分钟,得到在表面层附近交联处理的本发明吸水性树脂(1)。所得本发明吸水性树脂(1)的吸水速度、吸水倍率、水可溶性成分量、加压下(50g/cm²)的吸水倍率、高加压下(100g/cm²)的吸水倍率、5 分钟后加压下的吸水倍率分别为 15 秒、42.2(g/g)、15.0 重量%、43.2(g/g)、31.6(g/g)、29.9(g/g)。将该结果与 BET 比表面积、微粉末量一起列于表 1 中。

#### (实施例2)

对于 100 份吸水性交联聚合物(2)加入由 0.25 份二缩水甘油二乙二醇 醚、2.5 份丙二醇、7.5 份纯水、7.5 份异丙醇形成的含数个能与-COOR 反应 的官能基的化合物水溶液,在 150 ℃时加热 10 分钟,得到在表面层附近交联 处理的本发明吸水性树脂(2)。所得的本发明吸水性树脂(2)的吸水速度、吸水倍率、水可溶性成分量、加压下(50g/cm²)的吸水倍率、高加压下(100g/cm²)的吸水倍率、5 分钟后加压下的吸水倍率分别为 6 秒,36.0(g/g),8.2 重量%,34.9(g/g)、28.5(g/g),31.1(g/g)。

### (实施例3)

25

30

对于 100 份吸水性交联聚合物(3),加入由 0.3 份二缩水甘油二乙二醇 醚、3 份丙二醇、9 份纯水、9 份异丙醇形成的含数个能与-COOR 反应的官能基的化合物水溶液,在 150 ℃加热 10 分钟,得到在表面层附近交联处理的本发明吸水性树脂(3)。所得的本发明吸水性树脂(3)的吸水速度、吸水倍率、水可溶性成分量、加压下(50g/cm²)的吸水倍率、高加压下(100g/cm²)的吸水倍率、5 分钟后加压下的吸水倍率分别为 11 秒, 40.0( g/g ), 7.9

重量%, 38.5 ( g/g ), 29.4 ( g/g ), 33.3 ( g/g )。 (实施例 4 )

对于 100 份吸水性交联聚合物(3),加入由 0.3 份二缩水甘油二乙二醇 醚、3 份丙二醇、9 份纯水、9 份异丙醇形成的含数个能与-COOR 反应的官 能基的化合物水溶液,在 185 ℃加热 5.分钟,得到在表面层附近交联处理的本发明吸水性树脂(4)的吸水速度、吸水倍率、水可溶性成分量、加压下(50g/cm²)的吸水倍率、高加压下(100g/cm²)的吸水倍率、5 分钟后加压下的吸水倍率分别为 12 秒,41.2 ( g/g ) ,7.2 重量%,39.3 ( g/g ) ,30.1 ( g/g ) ,30.0 ( g/g ) 。

#### (实施例5)

10

30

相对于 100 份吸水性交联聚合物(4),加入由 0.4 份二缩水甘油二乙二醇醚,4 份丙二醇,12 份纯水、12 份异丙醇形成的含数个能与-COOR 反应的官能基的化合物水溶液,在 150 ℃加热 5 分钟,得到在表面层附近交联处理的本发明吸水性树脂(5)。所得的本发明吸水性树脂(5)的吸水速度、吸水倍率、水可溶性成分量、加压下(50g/cm²)的吸水倍率、高加压下(100g/cm²)的吸水倍率、5 分钟后加压下的吸水倍率分别为 6 秒,38.3(g/g),13.4 重量%,35.0(g/g),26.9(g/g),31.0(g/g)。

#### (实施例6)

对于 100 份吸水性交联聚合物(5),加入由 0.3 份二缩水甘油二乙二醇 20 醚,3 份丙二醇、9 份纯水、9 份异丙醇形成的含数个能与-COOR 反应的官能基的化合物水溶液,在 150 ℃加热 5 分钟,得到在表面层附近交联处理的本发明吸水性树脂(6)。所得本发明吸水性树脂(6)的吸水速度、吸水倍率、水可溶性成分量、加压下(50g/cm²)的吸倍率、高加压下(100g/cm²)的吸水倍率、5 分钟后加压下的吸水倍率分别为 14 秒,40.0 (g/g),12.5 重 25 量%,35.0 (g/g),26.0 (g/g),25.7 (g/g)。

#### (实施例7)

对于 100 份吸水性交联聚合物(6),加入由 0.05 份二缩水甘油二乙二醇醚、1 份丙二醇、3 份纯水、3 份异丙醇形成的含数个能与-COOR 反应的官能基的化合物水溶液,在 185 ℃加热 10 分钟,得到在表面层附近交联处理的本发明吸水性树脂(7)。所得本发明吸水性树脂(7)的吸水速度、吸水

倍率、水可溶性成分量、加压下 (50g/cm²)的吸水倍率、高加压下 (100g/cm²) 的吸水倍率、5分钟后加压下的吸水倍率分别为42秒, 60.0 (g/g), 16.2 重量%, 38.5 (g/g), 28.1 (g/g), 19.0 (g/g).

### (实施例8)

5

20

对于 100 份吸水性交联聚合物 (7)加入由 0.05 份二缩水甘油二乙二醇 醚、 1 份丙二醇、 3 份纯水、 3 份异丙醇形成的含数个能与-COOR 反应的官 能基的化合物水溶液,在 185 ℃加热 60 分钟,得到在表面层附近交联处理的 本发明吸水性树脂(8)。所得本发明吸水性树脂(8)的吸水速度,吸水倍 率,水可溶性成分量,加压下(50g/cm²)的吸水倍率,高加压下(100g/cm²) 10 的吸水倍率,5分钟后加压下的吸水倍率分别为44秒,59.7 (g/g),7.0 重量%, 34.8 (g/g), 25.4 (g/g), 16.0 (g/g).

#### (实施例9)

对于 100 份吸水性交联聚合物(8),加入由 0.3 份二缩水甘油二乙二醇 醚、 3 份丙二醇、 9 份纯水、 9 份异丙醇形成的含数个能与-COOR 反应的官 能基的化合物水溶液,在 150 ℃加热 10 分钟,得到在表面层附近交联处理的 本发明吸水性树脂(9)。所得本发明吸水性树脂(9)的吸水速度、吸水倍 率、水可溶性成分量、加压下( $50g/cm^2$ )的吸水倍率,高加压下( $100g/cm^2$ ) 的吸水倍率、5分钟加压下的吸水倍率分别为10秒, 40.0 (g/g), 22.8 重 量%, 30.0 (g/g), 23.0 (g/g), 26.4 (g/g)。

#### (比较例1)

调制含 96.00 份丙烯酸、 65.24 份纯度为 86%的氢氧化钾、 0.5192 份聚乙 二醇 (n=8) 二丙烯酸酯,397.06 份离子交换水的单体水溶液。用氮气使单体 水溶液脱气后,使单体水溶液的温度冷却到 14 ℃,在氮气流下一边搅拌使单 体水溶液中氮气气泡稳定地分散,并且使体积成为气泡非分散状态体积的 1.02 倍,一边加入 1.33 份 2,2'-偶氮( 2-脒基丙烷)二盐酸盐(商品名 V-50 ,和光 纯药工业制造)的10重量%水溶液,0.67份过硫酸钠的10重量%水溶液,1.99 份过氧化氢的 0.1 重量%水溶液、 0.93 份 L-抗坏血酸的 0.1 重量%水溶液作为 聚合引发剂,混合后约1分钟内引发聚合,然后继续静置绝热聚合1.5小时。 从反应容器中取出得到的含气泡的含水凝胶聚合物,将含水凝胶剪成约 1-5mm, 在160℃的热风干燥机中干燥1小时。用台式粉碎机粉碎所得干燥物,

通过具有 850  $\mu$  m 孔径的 JIS 标准筛,得到平均粒径为 360  $\mu$  m ,含 9.82mmol/g-COOR ,-COOH/COOR 摩尔比为 0.25 的多孔性用作比较的吸水性 交联聚合物(1)。所得用作比较的吸水性交联聚合物(1)的吸水倍率、吸水速度、水可溶性成分量分别为 60.4(g/g)、22 秒,25.7 重量%。

对 100 份用作比较的吸水性交联聚合物(1),加入由 0.3 份二缩水甘油二乙二醇醚,3 份丙二醇、9 份纯水、9 份异丙醇形成的含数个能与-COOR反应的官能基的化合物的水溶液,在 185 ℃下加热 30 分钟,得到在表面层附近交联处理的用作比较的吸水性树脂(1)。所得用作比较的吸水性树脂(1)的吸水速度,吸水倍率、水可溶性成分量,加压下(50g/cm²)的吸水倍率、高加压下(100g/cm²)的吸水倍率,5 分钟后的加压下的吸水倍率分别为 23 秒,40.0(g/g),24.0 重量%、23.0(g/g),18.6(g/g),10.0(g/g)。(比较例 2)

调制含 96.00 份丙烯酸,58.62 份 29%的氨水溶液,0.5192 份聚乙二醇(n=8)二丙烯酸酯、193.58 份离子交换水的单体水溶液。用氮气使单体水溶液脱气后,使单体水溶液温度冷却到 14 °C,在氮气流下一边搅拌使单体水溶液中氮气气泡稳定地分散,并且使体积成为气泡未分散状态体积的 1.02 倍,一边加入 2,2°-偶氮(2-脒基丙烷)二盐酸盐(商品名为 V-50,和光纯药工业制造)的 10 重量%水溶液,0.67 份过硫酸钠的 10 重量%水溶液、1.99 份过氧化氢的 0.1 重量%水溶液、0.93 份 L-抗坏血酸的 0.1 重量%水溶液作为聚合引发剂,在混合后约 1 分钟内引发聚合,然后继续静置绝热聚合 1.5 小时。从反应器中取出得到的含气泡的含水凝胶状聚合物,把含水凝胶剪成约 1-5mm,在150 °C热风干燥机中干燥 1 小时。用台式粉碎机粉碎所得干燥物,通过 850 μ m 孔径的 JIS 标准筛,得到平均粒径为 290 μ m 的含 11.7mmol/g-COOR、-COOH/-COOR 摩尔比为 0.25 的多孔性用作比较的吸水性交联聚合物(2)。所得用作比较的吸水性交联聚合物(2)的吸水倍率、吸水速度、水可溶性成分分别为 57.2(g/g), 22 秒,17.4 重量%。

对 100 份用作比较的吸水性交联聚合物(2),加入由 0.3 份二缩水甘油二乙二醇醚、3 份丙二醇、9 份纯水、9 份异丙醇组成的含数个能与-COOR反应的官能基的化合物的水溶液,在 120 ℃下加热 30 分钟,得到在表面层附近交联处理的用作比较的吸水性树脂(2). 所得用作比较的吸水性树脂(2)

25

30

#### (比较例6)

作为市售的、在加压下显示高倍率的吸水性树脂,使用一 COOR 为约 11mmol/g 的 ASAP2300(商品名; ケムタ-ル公司制造的聚丙烯酸钠盐交联体)作为用作比较的吸水性树脂(6)。用作比较的吸水性树脂(6)的吸水速度、5 吸水倍率、水可溶性成分量、加压下(50g/cm²)的吸水倍率、高加压下(100g/cm²)的吸水倍率、5 分钟后的加压下的吸水倍率分别为 45 秒,38.7g/g, 6.0 重量%, 32.0g/g, 18.3g/g, 19.3g/g。

### (实施例 10)

用混合机干式混合 50 重量份在实施例 9 中得到的-COOH/-COOR=0.25, 而且含 12mmol/g 以上-COOR,在 50g/cm² 加压下吸水倍率为 30.0( g/g ), 耐压吸水比 0.76 的耐压性吸水性树脂( 9 )和 50 重量份木材粉碎浆料。然后在 400 目(尺寸为 38 μ m )的金属网筛上,用卷布型空气抄浆装置进行空气 抄浆的方法,把所得混合物作成 120mm × 400mm 尺寸的纸板。再将纸板在 2( kg/cm² )压力下 5 秒钟时间内压紧,制得纸的重量为 0.047( g/cm² )的吸 收物体。

接着,将双面布带使由不能透过液体的,聚丙烯构成的,具有所谓引线皱裥的后片(液体透过性片),上述吸收物体和由能透过液体的聚丙烯构成的前片(液体透过性片)按此顺序互相粘合在一起,在其上装上二个所谓带状固定物,制成使用耐压性吸水性树脂的纸尿布(1)。此纸尿布(1)的重量为 46g。

#### (比较例7)

20

在实施例 10 中,除使用具有与吸水性树脂(9)相同的加压下吸水倍率(30g/g)的比较例 5 中得到的耐压吸水比为 0.52 的用作比较的吸水性树脂(5)(— COOH-COOR=0.25,而且-COOR 含量小于 12mmol/g)代替在实施例 9 中得到的耐压吸水比为 0.76 的吸水性树脂(9)以外,与和实施例 10同样方法得到用作比较的用吸水性物品。这种用作比较的吸水性物品(1)的重量为 46g。

#### (实施例11)

把使用在实施例 10 中得到的,加压下吸水倍率(30g/g)下耐压吸水比为 0.76 的吸水性树脂(9)的纸尿布(1)和使用在比较例 7 中得到的,加压下吸水倍率(30g/g)下耐压吸水比为 0.52 的耐压性极水性树脂(9)的用作



比较的纸尿布(1),应用于日本催化剂股份公司职员的婴儿,监视试验1周。结果,在泄漏程度少,吸尿量等方面,使用耐压性吸水性树脂的纸尿布(1)是优秀的。由此可见,即使是加压下吸水倍率相同(30g/g),对于耐压吸水比低的吸水性树脂的(0.76/0.52),也不能赋予纸尿良好性能。

#### (实施例12)

5

20

25

30

尿布用吸收物品在加压下和高加压下吸水倍率

用混合机干式混合 50 重量份吸水性树脂和 50 重量份浆料。然后在 400 目(38 μ m)的金属网筛上用卷布型空气抄浆装置进行空气抄浆的方法,把 所得混合物作成 120mm × 400mm 尺寸的纸板。再将此纸板在 2 ( kg/cm² )压力下 5 秒钟时间内压紧,制得的纸的重量为 0.047 ( g/cm² )的吸收物体。将此吸收物体切成直径为 6.0mm 的圆形,作为尿布用吸收物体的评价试样。用 此评价试样测量吸收物体在加压下和高加压下的吸水倍率。

关于用于测定吸收物体在高加压下吸水倍率的测定装置,和用于测定吸水性树脂在加压下的吸水倍率的装置相同,除在支撑圆筒 8 内放置评价用试样以外,使用同样方法进行测量。

测定吸收物体在加压下(50kg/cm²)和高加压下吸水倍率(100kg/cm²)与测定吸水性树脂的情况相同。从吸收开始经过60分钟后,根据吸收物体所吸收的人造尿11的重量W<sub>3</sub>,通过下式计算出从吸收开始经60分钟后的加压下和高加压下的吸水倍率,作为吸收物体的加压下和高加压下吸水倍率。

吸收物体在加压下和高加压下的吸水倍率=评价用试样所吸收的人造尿重量(W<sub>3</sub>g)/评价用试样的重量(W<sub>4</sub>g)

测定使用在实施例 1-8 中得到的,-COOH/-COOR=0.25,而且含 12mmol/g 以上的-COOR 的吸水性树脂( 1 )-( 8 )的尿布用吸收物体在加压下和高加压下吸水倍率。结果示于表 2 中。

#### (比较例8)

除了用在比较例 1-5 中所得到的-COOH/-COOR=0.25 ,而且-COOR 含量小于 12mmol/g 的用作比较的吸水性树脂(1)-(5)代替在实施例 12 中的,-COOH/-COOR=0.25 ,而且-COOR 含量大于 12mmol/g 的吸水性树脂(1)-(8)以外,与实施例 12 相同的方法,得到尿布用吸收物体,测量其加压下和高加压下吸水倍率。结果示于表 2

表-1

	表- <u>l</u>								
实施例	吸收速度	吸水倍率	水可溶性	加压下吸	高加压下	耐压	5分后加压	BET	微粉末
	(秒)	(g/g)	成分量	水倍率	吸水倍率	吸水比	下吸水倍	比表面积	( wt%)
			(重量%)	(g/g)	(g/g)	<u> </u>	率(g/g)	-	
1	15	42.2	15.0	43.2	31.6	0.73	29.9	0.034	20
2	6	36.0	8.2	34.9	28.5	0.82	31.1	0.105	7
3	11	40.0	7.9	38.5	29.4	0.76	33.3	0.035	6
4	12	41.2	7.2	39.3	30.1	0.77	30.0	0.034	7
5	6	38.3	13.4	35.0	26.9	0.77	31.0	0.091	5
6	14	40.0	12.5	35.0	26.0	0.74	25.7	0.030	7
7	42	60.0	16.2	38.5	28.1	0.73	19.0	0010	0
8	44	59.7	7.0	34.8	25.4	0.73	16.0	. 0.009	0
9	10	40.0	22.8	30.0	23.0	0.76	26.4	0.041	6
比较									
例									
1	23	40.0	24.0	23.0	18.6	0.81	10.0	0.024	6
2	25	37.2	17.1	19.3	17.7	0.92	11.3	0.022	6
3	19	41.5	18.8	28.0	19.8	0.71	9.8	0.028	7
4	40	41.0	11.3	34.0	17.4	0.51	19.8	0.010	0
5	40	36.0	11.9	30.0	15.5	0.52	17.8	0.009	0
6	45	38.7	6.0	32.0	18.3	0.57	19.3	0.025	1以下

表-2

X-2		
	尿布用吸收物体在加压下	尿布用吸收物体在高加压
	吸水倍率(g/g)	下吸水倍率(g/g)
实施例1吸水性树脂(1)	23.6	19.7
实施例2吸水性树脂(2)	· 18.9	17.8
实施例3吸水性树脂(3)	21.0	18.4
实施例4吸水性树脂(4)	21.4	18.8
实施例5吸水性树脂(5)	19.0	16.9
实施例6吸水性树脂(6)	19.3	16.5
实施例7吸水性树脂(7)	21.0	17.6
实施例8吸水性树脂(8)	18.9	16.0
比较例1的比较吸水性树脂(1)	12.1	12.0
比较例2的比较吸水性树脂(2)	10.0	11.4
比较例3的比较吸水性树脂(3)	15.0	12.7
比较例4的比较吸水性树脂(4)	17.9	11.3
比较例5的比较吸水性树脂(5)	16.0	10.0

本发明吸水性树脂以及耐压性吸水性树脂具有如下(1)-(5)等优越的效果。

- (1)在制造吸收性树脂时,能够不受基础聚合物形状的影响提高与在聚 5 合物表面层附近存在的具有数能与-COOR反应的官能基的化合物的反应性,结 果由于表面交联处理不受形状的影响,因而加热处理时间可以缩短。
  - (2)即使是多孔状基础聚合物,表面交联处理后与水性液体的亲和性也不降低,结果,能够显著增大吸水速度。
- (3)能够得到加压下的吸水倍率和吸水速度平衡优越的,从来没有过的 10 极大地提高了吸水特性的吸水性树脂。
  - (4)能够得到即使在 100g/cm² 负荷重量下也显示出在以往吸水性树脂中不曾见到过的加压下的高吸水倍率,即使从 50g/cm² 到 100g/cm² 的负荷重量大幅度增加,吸收能力的降低也少,不管负荷重量如何,也显示优越的吸收能力的新型耐压性吸水性树脂。

THIS PAGE BLANK (USPTO)